

## Секция 2. Поверхностное упрочнение и защитные покрытия

тодом электронно-лучевой наплавки в атмосфере воздуха // МиТОМ. – 2009. – № 12. – С. 33–39.

**ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ ВЫСОКОИНТЕНСИВНЫМ ПОТОКОМ ИОНОВ Zr НА УДАРНУЮ ВЯЗКОСТЬ ТЕПЛОСТОЙКОЙ СТАЛИ**

Я.С. ЖАРИКОВ<sup>1</sup>, С.В. ПАНИН<sup>1,2</sup>, И.В. ВЛАСОВ<sup>1,2</sup>, П.О. МАРУЩАК<sup>3</sup>, В.П. СЕРГЕЕВ<sup>1,2</sup>,  
Б.Б. ОВЕЧКИН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет

<sup>2</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

<sup>3</sup>Тернопольский национальный технический университет имени Ивана Пулюя

E-mail: [lans\\_yarik@mail.ru](mailto:lans_yarik@mail.ru)

**INFLUENCE OF HIGH-INTENSITY TREATMENT BY IONS Zr BEAM ON IMPACT STRENGTH OF HEAT-RESISTANT STEEL**

Y.S. ZHARIKOV<sup>1</sup>, S.V. PANIN<sup>1,2</sup>, I.V. VLASOV<sup>1,2</sup>, P.O. MARUSHCHAK<sup>3</sup>, V.P. SERGEEV<sup>1,2</sup>,  
B.B. OVECHKIN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tomsk Polytechnic University

<sup>2</sup>Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

<sup>3</sup>Ternopol National Technical University

E-mail: [lans\\_yarik@mail.ru](mailto:lans_yarik@mail.ru)

**Annotation** Surface modification of heat-resistant 12Cr1MoV steel carried out with the use of high-intensity Zr ion beam has been conducted. It was revealed that the treatment gives rise to the formation of the softened modified surface layer. The effect of Zr ion beam irradiation onto impact toughness at ambient, increased and high temperatures of 20°C, 375°C and 600°C, and as well as analysis of loading diagrams "load vs. deflection" has been carried out. The analysis and discussion of the obtained results have been performed.

**Введение.** Одним из эффективных и широко распространенных методов модификации поверхности, повышения прочностных характеристик поверхностных слоев металлов и сопротивления усталостному разрушению является ионная имплантация. В ИФПМ СО РАН разрабатывается высокоэффективный метод, основанный на вакуумно-дуговой ионно-плазменной обработке, позволяющий при облучении высокоинтенсивным потоком ионов металлов модифицировать структуру поверхностного слоя материала на глубину несколько микрон, что существенно выше по сравнению с традиционными режимами имплантации. Представляет научный и практический интерес провести исследование влияния обработки высокоинтенсивным потоком ионов на изменение структуры и ударной вязкости конструкционной стали 12Х1МФ, как одной из ключевых механических характеристик.

В качестве материала исследований использовали теплостойкую сталь 12Х1МФ, которая характеризуется высокой пластичностью и должна обеспечивать длительное сохранение структуры и механических свойств в условиях высоких температур (до ~580 °С). Высокая вязкость данной стали позволяет предотвращать возможные аварийные ситуации, связанные с хрупким разрушением и воздействием

ударных нагрузок, которые могут иметь место при эксплуатации элементов энергетического оборудования [1].

В качестве материала для обработки был использован цирконий. Предварительные технологические исследования показали, что облучение ионами Zr приводит к образованию высокопрочных интерметаллидных фаз и карбидов циркония, реализующих дисперсное упрочнение. Их наличие должно сдерживать развитие деформационных процессов в поверхностном слое и приводит к повышению коррозионной стойкости, что является критичным фактором для сталей, эксплуатируемых в агрессивных средах [2-4].

Ранее были проведены исследования образцов в исходном состоянии и после обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr при статическом и циклическом растяжении. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что у образцов после обработки наблюдается повышение предела прочности на 15 %, а усталостной долговечности в 2-3 раза. При этом, в результате ионного облучения Zr происходит модификация структуры не только поверхностного слоя, но и в объеме образца [5]. Однако влияние такой обработки на сопротивление разрушению при ударном нагружении не было исследовано. В связи с этим цель работы заключалась в исследовании влияния обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr на структуру и ударную вязкость теплостойкой стали 12Х1МФ.

**Материал и методика исследований.** Образцы стали 12Х1МФ для испытаний вырезали из фрагмента трубы, после чего подвергали стандартной термообработке [6]. Для испытаний на ударную вязкость изготавливали образцы размером 55×10×8 мм в соответствии с ГОСТ 9454. Испытания проводили при 3-х температурах: комнатной - 20 °С, повышенной - 375 °С и высокой - 600 °С (аналогично исследованиям, проведенным авторами ранее в [7]).

Обработку образцов высокоинтенсивным потоком ионов проводили с помощью сильнотоочного вакуумно-дугового источника металлических ионов на установке УВН-0,2 «Квант» [8]. По уточненным данным пирометрического контроля во время обработки поверхностный слой образца испытывал кратковременный нагрев до температур порядка 600...900 °С. Однако, за счет вращения относительно ионного источника, образцы лишь периодически попадали под действия пучка, что позволило исключить их непрерывный нагрев (происходивший именно в момент их взаимодействия с ионным пучком) и вызванное этим разупрочнение (отпуск). В определенной степени можно говорить, что помимо облучения, образцы испытывали циклическое термическое воздействие, что должно было привести к структурным изменениям далеко за пределами тонкого поверхностного слоя, куда способны проникнуть ионы циркония.

Испытания на ударную вязкость проводили на маятниковом копре с инструментированным бойком Instron 450 МРХ. Измерение микротвёрдости выполняли на приборе ПМТ-3. Оже-спектроскопию образцов проводили на установке «Шхуна-2». Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.

**Элементный состав.** По данным Оже-спектроскопии построен график зависимости концентрации химических элементов от глубины измерения (рис. 1, а). Видно, что в поверхностном слое глубиной до 0,2 мкм преобладает Zr. В целом, глубина проникновения Zr не превышает 0,6 мкм.

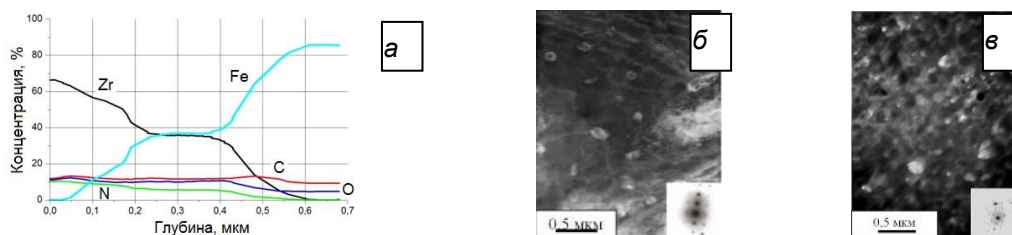


Рисунок 1 - График зависимости концентрации химических элементов (а); электронно-микроскопические изображения структуры поверхностного слоя стали 12Х1МФ (тёмное поле): б) в состоянии поставки; в) после облучения

Эти данные хорошо согласуются с результатами оценки толщины модифицированного слоя, определённой оптическим методом (0,5 мкм) при изучении канавки трения (царапания) на поверхности образца. Небольшое содержание азота (до 10 %), глубина проникновения которого также не превышает 0,6 мкм, наиболее вероятно связано с его остаточным содержанием в вакуумной камере установки, где ранее проводилось азотирование. Наличие кислорода в поверхностном слое может быть вызвано нагревом и окислением образца в процессе облучения. Представляет интерес наличие площадки с постоянным и одинаковым содержанием железа и циркония на глубине 0,2-0,4 мкм. Возможно, в данной области произошло образование равновесных интерметаллидных соединений.

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Структура поверхностного слоя стали в исходном состоянии представлена крупными ферритными зёрнами с включениями цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), средний размер которых составляет 120 нм (рис. 1, б). Тонкая структура стали после облучения потоком ионов Zr на глубине до 0,6 мкм представлена интерметаллидными фазами системы Fe-Zr ( $\text{FeZr}_2$ ,  $\text{FeZr}_3$ ), а также карбидами циркония размером порядка 100...150 нм (рис. 1, в).

**Металлография.** Исследование микроструктуры образцов обоих типов, в том числе после испытаний при различных температурах (рис. 2), показало, что при повышении температуры испытаний размер зерна в образцах в исходном состоянии не меняется и составляет порядка  $27 \pm 3$  мкм, что хорошо согласуется с теплостойким «статусом» исследуемой стали. В облученных образцах фиксируется снижение размера зерна в сердцевине (рис. 3), что наиболее вероятно вызвано развитием процессов перекристаллизации, в результате термическим воздействием при облучении.

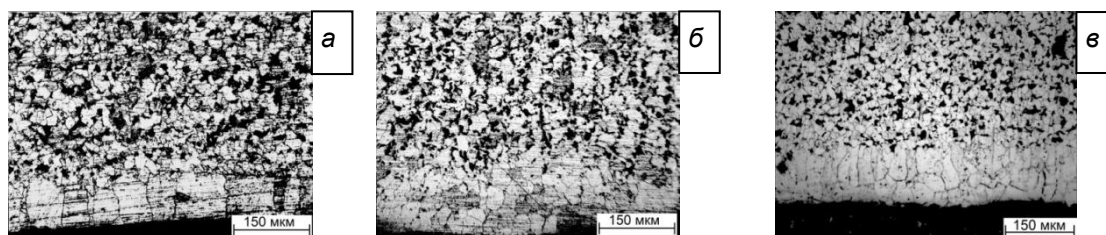


Рисунок 2 - Оптические изображения поперечного сечения образцов после облучения при температуре испытаний 20 °С (а); 375 °С (б) и 600 °С (в); модифицированная поверхность расположена внизу фотографии

Толщина модифицированного поверхностного слоя, состоящего из ферритных зёрен, составляет ~150-200 мкм, что аналогично изменениям, произошедшим в тонких образцах (толщиной 1 мм) для статических и циклических испытаний [5].

Средний размер зерна в модифицированном поверхностном слое составляет  $28 \pm 3$  мкм, что близко по значению к образцам в состоянии поставки. Дополнительно отметим, что многие зерна являются неравноосными и ориентированы параллельно направлению облучения (рис. 2). Это может быть вызвано высокой температурой нагрева поверхностного слоя в процессе обработки, а также высокой скоростью теплообмена при циклическом нагреве. При этом в модифицированном поверхностном слое не выявляется наличие перлитной фазы. Развитие высоких температур в поверхностном слое при облучении привело к частичному растворению и удалению углерода в стали. Можно ожидать, что карбидообразующие элементы в этом случае должны диффундировать в нижележащие слои.

**Микротвёрдость.** Проведено измерение микротвёрдости с поверхности и в поперечном сечении образцов в состоянии поставки и после облучения. Как показано выше, повышение температуры испытаний для образцов без обработки не привело к заметным изменениям структуры и размера зерна, однако при этом наблюдается снижение микротвёрдости в среднем на 100 МПа, что может быть связано с незначительной релаксацией внутренних напряжений в результате нагрева.

У всех образцов после облучения, при измерении в поперечном сечении, выявлено снижение значений микротвёрдости в поверхностном слое на глубину порядка 200 мкм, что хорошо совпадает с данными металлографии. Однако на большей глубине (200...1500 мкм) наблюдается упрочнение вследствие термического влияния при облучении. Распределение температуры по образцу в процессе облучения было неоднородным с максимумом в поверхностном слое. Можно предположить, что температуры, развивающиеся на глубине 200...1500 мкм и фазовый наклёп вследствие термоциклирования, способствовали перекристаллизации и упрочнению данного объёма образца. Это также подтверждается зависимостью между измерением среднего размера зерен и микротвёрдостью в поперечном сечении образца после облучения (рис. 3). Таким образом, основным фактором, влияющим на изменение структуры, микротвёрдости и размера зерна, является термическое воздействие в процессе обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr.

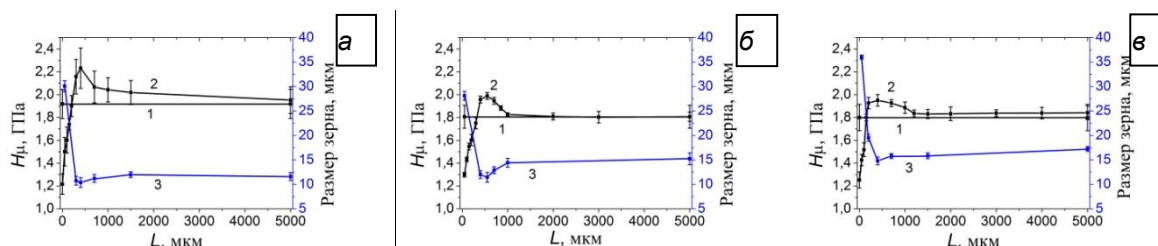


Рисунок 3 - Графики зависимости микротвёрдости и среднего размера зерна от глубины; температура испытаний - а) 20°C; б) 375°C; в) 600°C; 1—образец в исходном состоянии; 2—после обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr; 3—средний размер зерна образца после облучения

Для образцов без облучения нагрев в процессе проведения испытаний на ударную вязкость не привёл к существенному снижению микротвёрдости. В то время как для образцов после обработки повышение температуры испытаний, привело к снижению максимальной микротвёрдости на глубине ~500 мкм (рис. 3). Очевидно что, нагрев во время испытаний сопровождался релаксационным процессом, который привел к снижению микротвёрдости. Для модифицированного поверхностного слоя глубиной до 150 мкм нагрев в процессе испытаний не оказал существенного

влияния, так как данный слой уже подвергался нагреву в процессе облучения (600...900 °С), поэтому более низкие температуры (375...600 °С) не привели к заметному изменению свойств.

На основании полученных результатов была предложена схема формирования слоистой макроструктуры в образцах стали 12Х1МФ после облучения (рис. 4, б). Она состоит из а) тонкого (0,5...0,6 мкм) поверхностного слоя, содержащего интерметаллидные соединения железа с цирконием и карбиды Zr; б) слоя ферритных зёрен (на глубину до 200 мкм); в) упрочнённого слоя глубиной от 200 до 1500 мкм, для которого, по мнению авторов, характерно повышенное содержание диффундировавших из поверхностного слоя при облучении карбидообразующих элементов; г) сердцевины, имеющей феррито-перлитную структуру.

**Испытание на ударную вязкость.** Испытание образцов проводили при температуре 20 °С, 375 °С и 600 °С (рис. 4). Определена их ударная вязкость *KCV* (табл. 1), которая для облученных образцов в зависимости от температур испытаний снижается на 5...40 %. Рассмотрим механизмы деформирования и последующего разрушения модифицированной стали 12Х1МФ при различных температурах.

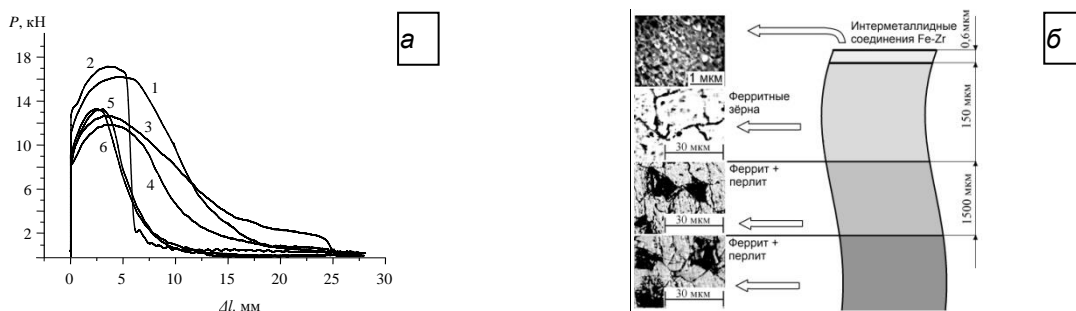


Рисунок 4 - а) диаграмма ударного нагружения в координатах «нагрузка - перемещение»; 1), 3), 5) образцы без обработки, 2), 4), 6) после облучения; температуры испытаний: 20 °С (1,2); 375 °С (3,4); 600 °С (5,6); б) схема сформированной слоистой макроструктуры

Таблица 1. Результаты испытания образцов стали 12Х1МФ на ударную вязкость

$T$ , °С	$KCV$ образцов без обработки, Дж/см <sup>2</sup>	$KCV$ образцов после облучения, Дж/см <sup>2</sup>
20	226	130 (↓ 40 %)
375	190	152 (↓ 20 %)
600	99	94 (↓ 5 %)

**Температура испытаний  $T=20$  °С.** Наибольшее снижение ударной вязкости наблюдается при комнатной температуре, что объясняется охрупчиванием материала сердцевины в результате облучения (что согласуется с данными измерения микротвёрдости), а, следовательно, снижением энергоёмкости распространения трещины при динамическом нагружении [9].

**Температура испытаний  $T=375$  °С.** Как и при комнатной температуре испытаний, модификация приводит к более быстрому распространению трещины на этапе её роста, однако нагрев до температуры 375 °С повышает вязкость и снижает охрупчивание, вызванное облучением. В результате сокращается разрыв в значениях ударной вязкости между образцами в исходном состоянии и после облучения.

**Температура испытаний  $T=600$  °С.** Процесс пластической деформации при ударном нагружении облученного образца носит менее гомогенный характер, как с точки зрения ее распределения по образцу, так и по микромеханизмам деформирования и разрушения. Нагрев до 600 °С образцов после облучения сопровождается отпуском стали и приводит к повышению вязкости, что не сопровождается охрупчиванием, проявляющимся при меньших температурах испытаний.

**Закключение.** В результате обработки высокоинтенсивным потоком ионов Zr образцов стали 12Х1МФ толщиной 10 мм модификация структуры протекает по всему поперечному сечению. Глубина проникновения Zr не превышает 0,6 мкм, при этом в данном слое формируются интерметаллидные соединения Fe-Zr, а также карбиды Zr. В слое толщиной до 200 мкм наблюдается снижение микротвёрдости, в то время как на глубине порядка 200...1500 мкм она оказывается несколько выше, чем в необлученном образце. Данные изменения микротвёрдости, в первую очередь связаны с изменениями размера зерна вследствие термического влияния при облучении.

Показано, что при комнатной температуре испытаний ударная вязкость в образце, подвергнутом облучению, снижается на 40 %, что связано с упрочнением/охрупчиванием материала сердцевины по сравнению с необработанной сталью. Это обусловлено меньшей энергоемкостью роста трещины. При повышении температуры до 375 °С и 600 °С различия в значениях ударной вязкости постепенно снижаются, что связано с общим снижением несущей способности стали в обоих состояниях по мере нагрева, а также повышением сопротивления распространению трещины в облученном образце вследствие отпуска материала сердцевины, что выявляется по данным снижения там микротвёрдости. Таким образом, обработка потоком ионов Zr не приводит к существенному снижению ударной вязкости теплостойкой стали 12Х1МФ при рабочих температурах.

#### **Список литературы**

1. Смирнов А.Н. Исследование микроструктуры и фазового состава стали 12Х1МФ после длительной эксплуатации // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2004. – № 2 (39). – С. 67-72.
2. Аргынов А.Б., Жубаев А.К., Русаков В.С. и др. Мессбауэровские исследования термически индуцированных фазовых превращений в слоистой системе Fe-Zr. // ФММ. – 2008. – т.105. – №2. – С.182-190.
3. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий. – Томск.: Издательство ТПУ, 2008. – 276 с.
4. Проблемы циркония и гафния в атомной энергетике. Труды конференции 14-19 июня 1999 г., г. Алушта, Крым. ВАНТ. 1999. – 137 с.
5. Панин С.В., Власов И.В., Сергеев В.П. и др. Повышение усталостной долговечности образцов стали 12Х1МФ наноструктурированием поверхности ионным пучком  $Zr^{+}$ . Часть 2. Исследование деформации и разрушения на мезомасштабном уровне // Физ. мезомех. – 2014. – Т. 17. – №4. – С. 97-110.
6. Зубченко А.С., Колосков М.М., Каширский Ю.В. и др. Марочник сталей и сплавов. 2-е изд., доп. и испр. – М.: Машиностроение, 2003. – 784 с.
7. Ясний П.В., Марущак П.О., Панин С.В. и др. Влияние температуры на характер ударного разрушения феррито - перлитной стали 25Х1М1Ф // Физическая мезомеханика. – 2010. – Т.13. – №4. – С. 73-84.



8. Сергеев В.П. Модификация поверхностных слоев высокопрочных сталей композиционными ионными пучками. Нанесение наноструктурных покрытий // Поверхностные слои и внутренние границы раздела в гетерогенных материалах / Отв. ред. ак. В.Е.Панин. - Новосибирск: Издательство СО РАН, 2006. – Гл.10. – С. 363-403.
9. Yasniy O., Vuherer T., Yasniy V., et. al. Mechanical behaviour of material of thermal power plant steam superheater collector after exploitation // Engineering Failure Analysis. – 2013. – Vol.27. – P. 262-271.

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ НА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ WC-Co ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ**

А.М.КАСТЕРОВ

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: [Jegudiel@mail.ru](mailto:Jegudiel@mail.ru)

### **INVESTIGATION OF THE EFFECT OF LASER TREATMENT ON THE CRACK RESISTENCE OF CERAMIC COATINGS WC-Co SUBJECTED TO THERMAL LOADING**

A.M. KASTEROV

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS

E-mail: [Jegudiel@mail.ru](mailto:Jegudiel@mail.ru)

***Annotation.** The influence of laser radiation on the surface morphology, structure and phase composition, mechanical properties and adhesive strength of the coatings based on WC, caused by cold thermal spraying. The regularities of cracking and chipping WC coatings deposited on a substrate of stainless steel SUS304, during thermal cycling, impact and laser processing is set to fracture these coatings.*

**Введение.** При высокой индустриализации современного общества, все острее становится необходимость использования возобновляемых источников энергии, а так же необходимость совершенствования имеющихся технологий. В частности, для вывода технологии параболических коллекторов солнечной энергии на новый уровень необходимо создать покрытие на абсорбер коллектора с более высокой светопоглощающей способностью, устойчивое к высоким температурам и воздействию окружающей среды.

Одним из перспективных методов нанесения селективных поглощающих покрытий является газотермическое напыление. Данный процесс включает в себя нагрев, диспергирование и перенос конденсированных частиц распыляемого материала газовым или плазменным потоком для формирования на подложке слоя нужного материала. Он широко используется для нанесения покрытий на основе WC, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoSi<sub>2</sub>. Преимуществом данной технологии является ее относительная простота и дешевизна, возможность наносить покрытия на детали сложной формы и большой площади из любого материала. В ряде исследований предлагается проводить дополнительную лазерную обработку газотермических покрытий с целью существенного увеличения их коэффициента поглощения. Варьирование мощности лазерного излучения и скорости перемещения лазерного луча вдоль обрабатываемой поверхности позволяет в широких пределах изменять шероховатость